


BARREL PLATING METHOD FOR ELECTRONIC PARTS

Patent Number: JP2000297395
Publication date: 2000-10-24
Inventor(s): OKUBO RIICHI; SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE
Applicant(s): JAPAN ENERGY CORP
Requested Patent:  JP2000297395
Application Number: JP19990107389 19990415
Priority Number(s):
IPC Classification: C25D3/38; C25D7/12; H01L21/288
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To embed the micro vias and trenches formed on a wafer without the occurrence of defects such as void, seam or the like by incorporating an organic bivalent sulfur compound and a quaternary ammonium salt adduct consisting of ternary alkyl amine and polyepichlorhydrin respectively at specific ratios into a plating liquid.

SOLUTION: The organic bivalent sulfur compound is incorporated at 1 to 300 $\mu\text{mol/l}$ and the quaternary ammonium salt adduct consisting of the ternary alkyl amine and the polyepichlorhydrin at 10 to 200 $\mu\text{mol/l}$ into the acidic copper plating liquid for forming wiring on the semiconductor wafer. When the concentration of the organic bivalent sulfur compound is specified to $y \mu\text{mol/l}$ and the concentration of the quaternary ammonium salt adduct to $x \mu\text{mol/l}$, the concentrations are preferably $0.86x+25 \leq y \leq -0.86x+300$ and $1 \leq y \leq 300$, $10 \leq x \leq 200$. A polyether compound and polyalkyl ethylenediimine are added at need into this copper electroplating liquid.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

THIS PAGE IS BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-297395

(P2000-297395A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 D 3/38		C 2 5 D 3/38	4 K 0 2 3
	7/12	7/12	4 K 0 2 4
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	M 4 M 1 0 4

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-107389	(71) 出願人	000231109 株式会社ジャパンエナジー 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22) 出願日	平成11年4月15日 (1999. 4. 15)	(72) 発明者	大久保 利一 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社ジャパンエナジー磯原工場内
		(72) 発明者	関口 淳之輔 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社ジャパンエナジー磯原工場内
		(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気銅めっき液

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウェハー上に形成された微細なビアあるいはトレンチをボイドやシーム等の欠陥を発生させずに電気めっきする、特にビアあるいはトレンチ内の凹部分の析出速度を速め、同ビアあるいはトレンチの入り口付近の凸部分とウェハー表面の析出速度を遅くして、ビアあるいはトレンチ内への埋め込み特性を改善し、全体的に平均化した厚みの配線材を得る。

【解決手段】 有機二価硫黄化合物1～300μmol/L及び第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物10～200μmol/Lを含有することを特徴とする半導体ウェハー上に配線を形成するための酸性銅電気めっき液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機二価硫黄化合物 $1 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ 及び第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物 $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする半導体ウェハ上に配線を形成するための酸性銅電気めっき液。

【請求項2】 有機二価硫黄化合物 $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項1記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項3】 第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物 $15 \sim 100 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項4】 有機二価硫黄化合物の濃度を $y \mu\text{mol/L}$ とし、第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物の濃度を $x \mu\text{mol/L}$ とした場合に、 $-0.86x + 25 \leq y \leq -0.86x + 300$ であり、かつ $1 \leq y \leq 300$ 、 $10 \leq x \leq 200$ であることを特徴とする半導体ウェハ上に配線を形成するための酸性銅電気めっき液。

【請求項5】 $1 \leq x \leq 300$ であり、かつ $10 \leq y \leq 200$ であることを特徴とする請求項4記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項6】 ポリエーテル化合物 $0.1 \sim 50 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項7】 ポリエーテル化合物 $1 \sim 20 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項6記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項8】 ポリアルキルエチレンイミン $0.1 \sim 7 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項1～7のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項9】 ポリアルキルエチレンイミン $0.5 \sim 4 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする請求項8に記載の酸性銅電気めっき液。

【請求項10】 硫酸銅浴を基本浴とする請求項1～9のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体ウェハ上に銅配線を形成するための電気銅めっき液であり、特に半導体ウェハ上に形成された微細なビアあるいはトレんチをボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込むことができる好適な酸性銅電気めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体ウェハの加工においては、配線材料として従来アルミニウムが主として用いられていたが、配線の集積度が高まるにつれ最近では、このアルミニウムに替えてより高い電気伝導度をもつ銅が使用されるようになり、信号の遅延時間の増加を防ぐことが行わ

れるようになってきた。銅をウェハ上に成膜する方法として、CVD法、スパッタリング法といった乾式法その他に、水溶液からの湿式めっき法が使用されつつある。

【0003】 湿式めっき法には無電解めっき法と電気めっき法があるが、無電解銅めっきに使用される液は高アルカリ性であるため、半導体を加工する環境には不適当な Na^+ 、 K^+ といったアルカリイオンがめっき皮膜に残存し半導体装置の汚染原因となる問題があった。このようなアルカリイオンの含有をさけるために、それに替えて水酸化アンモニウム塩（例えば水酸化テトラメチルアンモニウム）を含有するものを使用することも考えられるが、めっき液が高価となり著しくコスト高になるという欠点を有する。また、液に含まれるEDTAなどの錯化合物の廃水処理が困難であるため、この用途への適合性がないと言える。

【0004】 一方電気めっきでは、一般的に硫酸銅を含む硫酸酸性の水溶液をベースにしたものが使用され、廃水処理も比較的容易である。また、特に半導体ウェハ上に銅配線を形成するためには微細なビアあるいはトレんチを埋め込むことが必要となるが、ボイドやシーム等の欠陥が発生し易いという問題があり、これに適する電気銅めっき液が存在していないという問題を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 半導体装置の汚染原因となる Na^+ 、 K^+ といったアルカリイオン等の物質が存在せず、めっき液の管理や排水処理も容易であり、半導体ウェハ上に形成された微細なビアあるいはトレんチをボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込むこと、特にビアあるいはトレんチ内の凹部分の析出速度を速め、めっきの進行とともに同ビアあるいはトレんチの入り口付近の凸部分とウェハ表面の析出速度を遅くして、ビアあるいはトレんチ内への埋め込み特性を改善し、全体的に平均化した厚みの配線材が得られる好適な酸性銅電気めっき液を得ることを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 (1) 有機二価硫黄化合物 $1 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ 及び第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物 $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする半導体ウェハ上に配線を形成するための酸性銅電気めっき液、(2) 有機二価硫黄化合物 $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする(1)記載の酸性銅電気めっき液、(3) 第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物 $15 \sim 100 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする

(1) 又は(2)記載の酸性銅電気めっき液、(4) 有機二価硫黄化合物の濃度を $y \mu\text{mol/L}$ とし、第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物の濃度を $x \mu\text{mol/L}$ とした場合

に、 $-0.86x+25 \leq y \leq -0.86x+300$ であり、かつ $1 \leq y \leq 300$ 、 $10 \leq x \leq 200$ であることを特徴とする半導体ウェハー上に配線を形成するための酸性銅電気めっき液、(5) $1 \leq x \leq 300$ であり、かつ $10 \leq y \leq 200$ であることを特徴とする(4)記載の酸性銅電気めっき液、(6) ポリエーテル化合物 $0.1 \sim 50 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする(1)～(5)のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液、(7) ポリエーテル化合物 $1 \sim 20 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする(6)記載の酸性銅電気めっき液、(8) ポリアルキルエチレンイミン $0.1 \sim 7 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする(1)～(7)のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液、(9) ポリアルキルエチレンイミン $0.5 \sim 4 \mu\text{mol/L}$ を含有することを特徴とする(8)に記載の酸性銅電気めっき液、(10) 硫酸銅浴を基本浴とする(1)～(9)のそれぞれに記載の酸性銅電気めっき液、を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】一般に、半導体(シリコン等の)ウェハーの表面には銅配線を埋め込むためのビア・トレンチが作られ、その表面に銅(Cu)がシリコン(Si)に拡散することを防止するためにチタン(Ti)、タンタル(Ta)、タングステン(W)又はこれらの窒化物(ナイトライド)等から選ばれるバリアメタルが、蒸着、スパッタリング、CVD法等による公知の被覆方法で $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度に成膜される。そしてこのバリアメタル層の上に、薄い銅の層が、上記と同様に蒸着、スパッタリング、CVD法といった方法で付けられる。これは、バリアメタル層は一般的に電気抵抗が大きく、後に被覆する電気銅めっきにおいてウェハーの周辺部に設けられた接点周辺と中心部では、電流密度の差が大きくなってしまいうために、予め電気抵抗の小さい銅を付与(薄く被覆)しておくものである。この膜厚は、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度が適当である。なお、この膜厚は半導体加工の際に任意に設定されるもので、上記の数値に限定されるものではない。

【0008】上記の処理を施した半導体ウェハーに本発明の銅電気めっき液を用いて電気銅めっきを実施する。電気銅めっき方法は、例えば図1に示すようなめっき装置を使用して行う。被めっき材である半導体ウェハー1と、アノード2を対面させて電気めっき槽内4に配置する。図1ではこの両者が電気銅めっき液3の液面に対し水平に配置されているが、垂直でもよい。半導体ウェハー1は、めっきを行うべき表面を残し裏面は電気めっき液に触れないようシールする必要がある。給電のための接点は、半導体ウェハー1の端付近に設ける必要がある。アノード2は、含リン銅アノード(P含有率 $0.04 \sim 0.06\%$)または、不溶性アノードが用いられる。不溶性アノードとしては、Pt、PtめっきしたTiの使用が適当である。また、市販されている寸法安定

性電極(DSA)等も使用できる。含リン銅アノードを用いる場合には、めっきされた分の銅の補給はアノード2の溶解により自動的に行われる。但し、アノード2の溶解時に若干のスラッジが生じるため、めっき皮膜へのスラッジ混入を防ぐためには、アノード2をポリプロピレン繊維等で作られたアノードバッグ中に入れた方がよい。不溶性アノードを用いた場合には、めっきにより液中の銅濃度が減少していくため、銅濃度を維持するために硫酸銅溶液を補給する必要がある。

【0009】本発明の電気銅めっき液の代表的な組成は次の通りである。

- ・硫酸銅(銅として) $0.1 \sim 100 \text{ g/L}$ (好ましくは $10 \sim 50 \text{ g/L}$)、
- ・硫酸 $0.1 \sim 500 \text{ g/L}$ (好ましくは $10 \sim 300 \text{ g/L}$)、
- ・塩素 $0.1 \sim 500 \text{ mg/L}$ (好ましくは $30 \sim 100 \text{ mg/L}$)、
- ・有機二価硫黄化合物 $1 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ (好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$)、
- ・第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物 $10 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ (好ましくは $15 \sim 100 \mu\text{mol/L}$)、
- ・残部：水。

さらに、必要に応じて上記の範囲でポリエーテル化合物及びポリアルキルエチレンイミンを添加する。

【0010】めっき条件は、次の通りである。

- ・電流密度 $0.1 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ (好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$)
- ・液温度 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ (好ましくは $15 \sim 30^\circ\text{C}$)
- 電気めっきにおける電流密度、液温度、および液の流速(めっき面と液バルクとの相対速度)は相互に依存する関係を持っており、上記の範囲内で、適当な液の流速を付与することによって、狙いの析出速度と銅析出(結晶状態)を得ることができる。液の流速を付与する方法としては、めっきされるウェハーを揺動、回転させる方法や、その近傍を空気攪拌する方法などを用いることができる。

【0011】また、本発明では、電気めっきにおいて印加する電流は、直流電流のみならず、パルス電流や、PR(periodic reverse)電流を使用することができる。パルス電流は、一定の時間(on time)内に電流を流して銅を析出させた後、一定の時間(off time)内の休止により析出反応の起こった電極近傍の銅イオンが不足した状態を解消させ、これによりon timeの電流密度を通常の直流より高く設定することができる。一方、PR電流では、一定の時間内に析出させた銅を、一定時間の逆電流の印加により溶解させる。これにより、トレンチの角部等の電流が集中しやすい部分の析出を抑えることができる。これらは通常、直流電流では得られない析出物を得ることができる。

【0012】半導体ウェハーに電気銅めっきを施すための前処理として、通常の酸浸漬等を用いる。酸としては希硫酸が適当であり、その濃度は0.1~50%（好ましくは1~10%）が適当である。しかし、この前処理は必ず行わなければならないというのではなく、条件に応じて適宜設定する。本発明の電気銅めっき液は有機二価硫黄化合物を含有する。この有機二価硫黄化合物としては、例えば二硫化ビススルホニナトリウム、二硫化ビス（1-スルホメチル）ニナトリウム、二硫化ビス（2-スルホエチル）ニナトリウム、二硫化ビス（3-スルホプロピル）ニナトリウム、二硫化ビス（4-スルホブチル）ニナトリウム、二硫化テトラメチルチウラム、二硫化テトラエチルチウラム等を使用することができる。

【0013】これらは、電気めっきの初期にはめっき面の場所に依存することなく全面に均一に吸着し反応を促進する。しかし、反応が進むにつれてビア・トレンチ内の凹部分の吸着密度が高くなり、その結果その部分の析出速度が速くなる。逆にビア・トレンチ入り口付近の凸部分の吸着密度は低くなり、その結果その部分の析出速度が遅くなる。このようにして有機二価硫黄化合物を含有する本発明の電気銅めっき液は析出皮膜の膜厚の均一化に著しい効果がある。

【0014】有機二価硫黄化合物の量は1~300 $\mu\text{mol/L}$ とする。1 $\mu\text{mol/L}$ 未満では上記の効果がなく、また300 $\mu\text{mol/L}$ を超えると、微細なビア・トレンチの埋め込み特性が悪くなるという問題がある。より好ましい範囲は10~200 $\mu\text{mol/L}$ である。さらに、これらの有機硫黄化合物の濃度については、電気化学的試験法（CVS）や高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定することができ、管理が容易であるという特徴を有する。

【0015】また、本発明の電気銅めっき液は第三アルキルアミン及びポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物を含んでいる。この物質はポリエーテル化合物と同様、ウェハー表面部への銅の析出を効果的に抑制する。この第四アンモニウム塩付加物の量は10~200 $\mu\text{mol/L}$ とする。10 $\mu\text{mol/L}$ 未満では含有の効果がなく、200 $\mu\text{mol/L}$ を超えると微細なビア・トレンチの埋め込み特性が悪くなるという問題を生ずるからである。より好ましい範囲は15~100 $\mu\text{mol/L}$ である。

【0016】さらに、ウェハー表面部への銅の析出を抑制するとともに、ビア・トレンチの入り口付近の凸部分とウェハー表面の析出速度を遅くし、さらにビア・トレンチ内の凹部分の析出速度を早めて、均一な配線膜を形成するためには、上記有機二価硫黄化合物の濃度を $y \mu\text{mol/L}$ とし、第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物の濃度を $x \mu\text{mol/L}$ とした場合に、 $-0.86x+25 \leq y \leq -$

$0.86x+300$ であり、かつ $1 \leq y \leq 300$ 、 $10 \leq x \leq 200$ であることがさらに有効である。これを図2に示す。有効な範囲は図2の影の範囲である。

【0017】また、必要に応じて上記のようにポリエーテル化合物を添加することができる。このポリエーテル化合物としては、例えばポリエチレングリコール（分子量100~50000）、ポリプロピレングリコール（分子量100~50000）などを使用することができる。これらは電気めっきの際にビア又はトレンチ付きウェハーの表面（ビア・トレンチ以外の部分）に優先的に吸着することにより、表面部への銅の析出を抑制する。ポリエーテル化合物の添加量は0.1~50 $\mu\text{mol/L}$ が適当である。0.1 $\mu\text{mol/L}$ 未満では添加の効果がなく、50 $\mu\text{mol/L}$ を超えると微細なビア・トレンチの埋め込み特性が悪くなり、好ましくない。より好ましい範囲は1~20 $\mu\text{mol/L}$ である。

【0018】また、この電気銅めっき液はポリアルキルエチレニミンを添加することができる。この物質は前記ポリエーテル化合物と同様、ウェハー表面部への銅の析出を抑制する。このポリアルキルエチレニミンの添加量は0.1~7 $\mu\text{mol/L}$ が適当である。0.1 $\mu\text{mol/L}$ 未満であると添加の効果がなく、また7 $\mu\text{mol/L}$ を超えると微細なビア・トレンチの埋め込み特性が悪くなり、好ましくない。より好ましい範囲は0.5~4 $\mu\text{mol/L}$ である。上記ポリエーテル化合物及びポリアルキルエチレニミンは、有機二価硫黄化合物及び第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物の濃度が、特に最適な範囲にある場合には必ずしもめっき液中の成分として含まれる必要はないが、前記濃度範囲で含有されている方が微細なビア・トレンチの埋め込み性に対する効果が一層安定する。

【0019】電気銅めっき液中に上記の各成分濃度を適当な範囲内で組み合わせた添加剤を加えることにより、微細なビア・トレンチ付きの半導体ウェハーに電気銅めっきを行った場合、場所によって銅の析出速度を変化させることができる。すなわち、特にビア・トレンチ内の凹部分の析出速度を早め、ビア・トレンチの入り口付近の凸部分とウェハー表面の析出速度を遅くし、これによりビア・トレンチ内への埋め込み特性を著しく改善することができる。本発明の方法による電気銅めっき膜厚は、半導体ウェハーの表面のビア・トレンチが埋められ、その後の工程であるケミカルメカニカルポリッシング（CMP）による平坦化によって配線が形成できる程度でよい。一般的には0.5~2 μm であるが、この範囲に制限されることはなく任意に設定できる。

【0020】

【実施例及び比較例】次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本実施例は好適な例を示すものであって、本実施例により発明を制限するものではない。

い。本発明はその技術思想の範囲に含まれる変形及び他の例を当然含むものである。次の表1に示す銅めっき液を調製し、電気銅めっきを行った。

* [0021]

【表1】

*

	液の構成
実施例1	銅30g/L、硫酸180g/L、塩素70mg/L ポリエチレングリコール(分子量3350)10μmol/L 二硫化ビス(3スルホプロピル)ニナトリウム60μmol/L 第四エビクロルヒドリン50μmol/L ポリベンジルエチレンイミン1.5μmol/L
実施例2	銅16g/L、硫酸180g/L、塩素50mg/L ポリエチレングリコール(分子量30000)2μmol/L 二硫化ビス(2スルホエチル)ニナトリウム100μmol/L 第四エビクロルヒドリン70μmol/L ポリアリルエチレンイミン2.5μmol/L
実施例3	銅20g/L、硫酸280g/L、塩素80mg/L 二硫化テトラエチルチウラム34μmol/L 第四エビクロルヒドリン20μmol/L
比較例1	銅16g/L、硫酸180g/L、塩素70mg/L ポリエチレングリコール(分子量3350)10μmol/L 二硫化ビス(3スルホプロピル)ニナトリウム50μmol/L 第四エビクロルヒドリン6.0μmol/L ポリベンジルエチレンイミン1.5μmol/L
比較例2	銅30g/L、硫酸180g/L、塩素60mg/L ポリプロピレングリコール(分子量10000)3μmol/L 二硫化ビス(2スルホエチル)ニナトリウム250μmol/L 第四エビクロルヒドリン100μmol/L ポリアリルエチレンイミン3μmol/L
比較例3	銅20g/L、硫酸250g/L、塩素80mg/L ポリエチレングリコール(分子量30000)2μmol/L 第四エビクロルヒドリン60μmol/L ポリアリルエチレンイミン0.8μmol/L

【0022】被めっき素材としては、微細なビアパターン付きシリコンウェハーにスパッタリングにより窒化チタン(TiN)0.05μmを被覆しさらに、Cu0.15μmを同様にスパッタリングしたものを用いた。めっき液温は25℃、電流密度は1A/dm²とし、1μm相当のめっきを行った。ビアのパターンは、深さが1μm、穴径が0.25、0.33μmの2種類を使用し※

※た。すなわちアスペクト比で、4.0及び3.0の2種類である。得られた析出物について、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面SEM観察により確認した結果は表2の通りである。

【0023】

【表2】

	アスペクト比4.0の場合の ビアへの埋め込み特性	アスペクト比3.0の場合の ビアへの埋め込み特性
実施例1	良好	良好
実施例2	良好	良好
実施例3	良好	良好
比較例1	ボイド発生	シーム発生
比較例2	シーム発生	良好
比較例3	ボイド発生	シーム発生

【0024】表2に示すように、本発明の電気めっき液の組成範囲にある場合には、アスペクト比が3.0の場合も、4.0の場合もボイドやシームの発生がなく、ビアへの埋め込み特性が向上し、良好であった。実施例3はポリエーテル化合物及びポリアルキルエチレンイミンが含有されていない液、すなわちこれらの濃度が0であるが、二硫化テトラエチルチウラム及び第四エビクロルヒドリンの濃度が適正な組成範囲の中でも特に最適な範囲にあるため、ビアへの埋め込み特性が良好であった。

【0025】これに対し、第三アルキルアミンとポリエビクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物

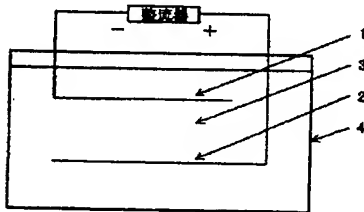
40 が、本発明の含有範囲15~100μmol/Lに満たない比較例1(6.0μmol/L)では、アスペクト比が3.0の場合にシームが発生し、同4.0の場合にはボイドが発生した。また、上記第四アンモニウム塩付加物の濃度(x)に対する有機二硫黄化合物の濃度(y)が多すぎる(y>0.86x+300)比較例2については、アスペクト比が3.0の場合には良好な埋め込み特性を示したが、同4.0の場合にはシームが発生した。すなわち図2で示される有効範囲をはずれる有機二硫黄化合物の過剰な添加はかえって埋め込み特性の不利を招くことが分かった。さらに、比較例3は有機

二価硫黄化合物が含有されていないめっき液を用いた場合であるが、比較例1と同様にアスペクト比が3.0の場合にシームが発生し、同4.0の場合にはボイドが発生した。以上の実施例及び比較例は代表的なものを示したが、本請求項で示す全ての成分組成及び数値範囲において効果があることが確認できた。

【0026】

【発明の効果】本発明の銅電気めっき液を使用することにより、半導体ウェハー上に形成された微細なビアあるいはトレンチをボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込むことが可能であり、従来の孔や底部への膜形成が不十分であるという半導体ウェハーめっき特有の不利を解消できる効果を有する。特にビアあるいはトレンチ内の凹部分の析出速度を速め、同ビアあるいはトレンチの入り口付近の凸部分と他のウェハー表面の析出速度を遅くして、ビアあるいはトレンチ内への埋め込み特性を*

【図1】



*改善し、全体的に平均化した厚みの配線材を得ることができる。また、半導体装置の汚染原因となる Na^+ 、 K^+ といったアルカリイオン等の物質が存在せず、めっき液の管理や排水処理も容易であり、迅速なめっきができるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

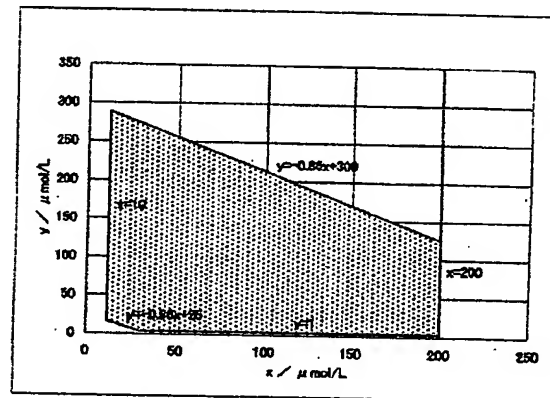
【図1】電気銅めっき装置の概念図である。

【図2】有機二価硫黄化合物の濃度(y)と第三アルキルアミンとポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物の濃度(x)のビア埋め込み特性が良好となる濃度範囲を示す図である。

【符号の説明】

- 1 半導体ウェハー
- 2 アノード
- 3 電気銅めっき液
- 4 電気めっき装置

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K023 AA19 BA06 CB08 CB11 CB28
CB33 DA06 DA07 DA08
4K024 AA09 BB12 CA02 CA04 CA06
CA07 CA08
4M104 BB04 DD52 HH13